

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080253

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.CI. C08L 67/00
C08K 3/02
C08K 5/3492
C08L 61/06
C08L 61/26
C08L 61/34

(21)Application number : 11-051142 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.02.1999 (72)Inventor : KAWAMURA TAKASHI
NAKASE HIROKIYO

(30)Priority

Priority number : 10182130 Priority date : 29.06.1998 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin composition having a remarkably improved flame-retardant effect and not causing a plating-out phenomenon and a dripping phenomenon on combustion by mixing a thermoplastic polyester resin with a specific compound.

SOLUTION: This flame-retardant polyester resin composition comprises (A) a thermoplastic polyester resin, (B) a compound having a phenol skeleton and a triazine skeleton, preferably a compound having a structure obtained by condensing a triazine compound with a phenol compound and an aldehyde compound, if necessary, (C) an inorganic filler and/or an organic filler, and, if necessary, (D) a red phosphorus-based flame retardant. The component A has a melt flow rate (ASTM D1238 235°C, a load of 2,160 g, a preheating time of 5 min) of preferably ≤100 g/10 min, more preferably 80-1.0 g/10 min. The component A preferably further has an acid value of ≤4.0 KOH mg/g, when the amount of the terminal carboxyl groups is expressed by the acid value.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80253

(P2000-80253A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト^{*}(参考)

C 08 L 67/00

C 08 L 67/00

C 08 K 3/02

C 08 K 3/02

5/3492

5/3492

C 08 L 61/06

C 08 L 61/06

61/26

61/26

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-51142

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日 平成11年2月26日(1999.2.26)

(72)発明者 川村 孝

大阪府富田林市伏見堂867-64

(31)優先権主張番号 特願平10-182130

(72)発明者 中瀬 広清

大阪府泉大津市条南町4-17

(32)優先日 平成10年6月29日(1998.6.29)

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 成形加工時の腐食性ガスの発生や、成形時や長期使用時に昇華物や分解生成物が発生せず、難燃性、低発煙性及び機械的性質に優れる。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂(A)、成分(B)：フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類との縮合物からなる化合物を含有してなる難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)、及び、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを有する化合物(B)を必須成分とする特徴とするポリエスチル樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)が、ASTM D1238に準拠し、温度235°C、荷重2160g、余熱時間5分の条件下で測定されるメルトフローレートが100g/10min以下のものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 化合物(B)が、トリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応した構造を有するものである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 化合物(B)が、
B1:アミノ基を有するトリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応物、
B2:アミノ基を有するトリアジン化合物と、アルデヒド類との縮合反応物、及び、
B3:フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応物、の混合物として用いられ、かつ、
該混合物が、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを結接させる、メチレンモノアミノ基(b3)の総数、及び、トリアジン骨格(b2)同士を結接させるメチレンジアミノ基(b4)の総数が、[メチレンモノアミノ基(b3)の総数/メチレンジアミノ基(b4)の総数/] = 1.5~2.0の範囲となるものである請求項3記載の組成物。

【請求項5】 熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)及び化合物(B)に加え、更に、無機充填材および/または有機充填材を含有する請求項1~4の何れか1つに記載の組成物。

【請求項6】 熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)及び化合物(B)に加え、更に、赤リン系難燃剤(C)を含有する請求項1~5の何れか1つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエスチル樹脂組成物に関するものである。詳しくは難燃性、機械的性質および成形性にすぐれたポリエスチル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車部品、家庭電器用部品、事務用部品、工業用部品、繊維製品、建築資材、雑貨類等にポリエスチルが幅広く使用されているが、上記用途において機械的性質は勿論のこと、難燃性を有する材料が要求されるようになってきている。

【0003】ポリエスチル樹脂の難燃化には、これまでハロゲン系の有機難燃剤が広く用いられていた。しかし、ハロゲン系の有機難燃剤を用いたポリエスチル樹脂は、熱分解によって発生するハロゲン化水素等で成形加

工時に金型等を腐食させたり、火災発生時に多量の黒煙や有毒なハロゲン含有ガスを発生させる為、ハロゲン化合物の使用を抑制する方向に向かいつつある。そこで、従来より非ハロゲン系の難燃剤として、例えば特開昭53-18660号公報には、メラミン等の含窒素化合物を難燃剤として用いる方法が、また、特公昭60-33850号公報には、メラミンシアヌレートを用いる技術が夫々開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開昭53-18660号公報記載の、メラミンを難燃剤として用いる方法は、難燃作用が低い他、成形加工時に熱分解や昇華を起こし、金型表面に難燃剤に由来する白粉やペースト状の物質が付着する、所謂プレートアウト現象を引き起こすという課題を有していた。一方、特公昭60-33850号公報記載のメラミンシアヌレートを用いる技術においては、このような熱分解や昇華を防止できるものの、難燃性が十分でない他、燃焼時のドリッピング性が著しく低下するものであった。本発明が解決しようとする課題は、難燃効果に飛躍的に改善されると共に、プレートアウト現象や燃焼時のドリッピング現象を引き起こすことのない、非ハロゲン系の難燃性ポリエスチル樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性ポリエスチル樹脂に、フェノール骨格とトリアジン骨格とを有する化合物を配合することにより、非ハロゲン系の難燃処方として、難燃性に優れると共に、プレートアウト現象や燃焼時のドリッピング現象を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)、及び、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを有する化合物(B)を必須成分とする特徴とするポリエスチル樹脂組成物に関する。

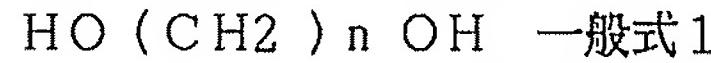
【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明におけるポリエスチル樹脂(A)としては、特に限定されるものではないが、少なくとも1種の2官能性カルボン酸成分と少なくとも1種のグリコール成分またはオキシカルボン酸との重縮合により得られる熱可塑性ポリエスチルが挙げられる。

【0008】2官能性カルボン酸成分の具体例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、P,P'-ジフェニルジカルボン酸、P,P'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、スペリン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、またはこれらのカルボキシル基をエステル化したエステル形成性誘導体などを挙げられる。中

でも芳香族ジカルボン酸、またはこれらのカルボキシル基をエステル化したエステル形成性誘導体が好ましく、特に、テレフタル酸または、テレフタル酸ジエステルが好ましい。

【0009】グリコール成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、



(nは2~20のいずれかの整数)

で表される化合物が何れも使用できる。具体的には、 α , ω -アルキレングリコール、ネペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテラメチレングリコール、またはこれらの水酸基をエステル化したエステル形成誘導体等が挙げられる。これらの中でもエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の α , ω -アルキレングリコールが好ましい。

【0010】オキシカルボン酸の具体例としては、オキシ安息香酸、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、またはこれらのカルボキシル基をエステル化したエステル形成誘導体などが挙げられる。

【0011】また、このようなポリエステルを形成する全酸成分または全ジオール成分の70mo1%以上が単一成分であることが好ましい。

【0012】上記各成分から構成される熱可塑性ポリエステル(A)の中でも、特にポリブチレンテレフタレート樹脂(以下、「PBT樹脂」と略記する)が好ましい。ここで、PBT樹脂としては1, 4-ブタンジオールとジメチルテレフタレートまたはテレフタル酸とから製造されるものが好ましいが、製造時必要に応じて1, 3-プロパンジオール、エチレングリコール等のジオール成分やテレフタル酸以外のジカルボン酸など第三成分を少量用い共縮合させてもよい。

【0013】この様な熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、とりわけASTM D1238に準拠したメルトフローレート(以下、MFRとす)が、温度235°C、荷重2160g、余熱時間5分の条件下で、100g/10min以下、なかでも成形性の点から80~1.0g/10minであることが好ましい。また、その末端カルボキシル基量を酸価で表した場合の値が4.0KOHmg/g以下のものが好ましく、なかでも3.5KOHmg/g以下のものが特に好ましい。

【0014】本発明で用いる化合物(B)は、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを有するものであり、特にその構造が特定されるものではないが、トリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類とを縮合反応させて得られる構造のものが好ましく使用できる。即ち、この場合、前記フェノール骨格(b1)とは、該縮合反応物において原料フェノール類に起因するフェノール構造部位を現し、またトリアジン骨格(b2)

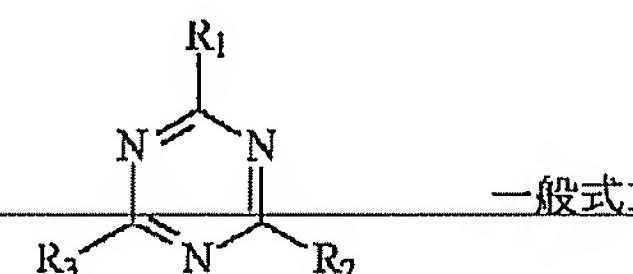
とは、該縮合反応物において原料トリアジン化合物に起因するトリアジン構造部位を現す。

【0015】ここで用いられる前記フェノール類としては、特に限定されるものではなく、たとえばフェノール、あるいはクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコールなどの多価フェノール類、ハロゲン化フェノール、フェニルフェノール、アミノフェノールなどが挙げられる。またこれらのフェノール類は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種以上の併用も可能である。

【0016】次に、トリアジン環を含む化合物としては、特に限定されるものではないが、該一般式1及び/又は一般式2で表わされる化合物であることが好ましい。

【0017】

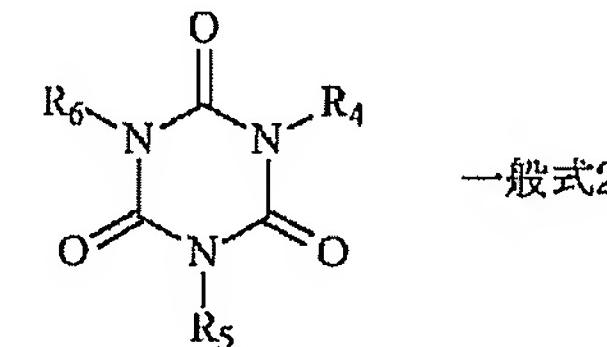
【化1】



(一般式1中、R₁、R₂、R₃は、アミノ基、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかを表わす。)

【0018】

【化2】



(一般式2中、R₄、R₅、R₆は、水素原子、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかを表す。)

【0019】前記一般式1で示される化合物としては、具体的には、メラミン、あるいはアセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン誘導体、シアヌル酸、あるいはメチルシアヌレート、エチルシアヌレート、アセチルシアヌレート、塩化シアヌルなどのシアヌル酸誘導体等が挙げられる。これらの中でも、R₁、R₂、R₃のうちのいずれか2つ又は3つがアミノ基であるメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン誘導体がより好ましい。

【0020】また一般式2中 R₄、R₅、R₆のうちの

少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、具体的にはイソシアヌル酸、メチルイソシアヌレート、エチルイソシアヌレート、アリルイソシアヌレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、2-カルボキシルエチルイソシヌレート、塩素化イソシアヌル酸などのイソシアヌル酸誘導体などが挙げられる。これらの中でも、R₄、R₅、R₆のすべてが水素原子であるイソシアヌル酸が最も好ましい。

【0021】この様なトリアジン環を含む化合物のなかでも特に、反応性に優れ、熱可塑性ポリエスチル樹脂(A)との相溶性に優れ、成形加工時のプレートアウト現象や成形品のドロッピング現象の防止効果が一層顕著になる点から前記一般式1で示される化合物、特に前記した通り、一般式1中、R₁、R₂、R₃のうちのいずれか2つ又は3つがアミノ基であるメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン誘導体に代表されるアミノ基を含有するトリアジン化合物が好ましい。

【0022】これらの化合物も使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく2種以上併用することも可能である。

【0023】次に、アルデヒド類は、特に限定されるものではないが、取扱いの容易さの点からホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドとしては、限定するものではないが、代表的な供給源としてホルマリン、パラホルムアルデヒド等が挙げられる。

【0024】化合物(B)の具体的構造は、前記した通り、トリアジン化合物、フェノール類及びアルデヒド類とを縮合反応させて得られる、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを含む構造が好ましいが、とりわけアミノ基を含有するトリアジン化合物、および、ホルマリン又はパラホルムアルデヒドを用いて形成される構造、即ち、フェノール骨格(b1)と、トリアジン骨格(b2)とが、メチレンモノアミノ基(b3)を結接基として結合した構造であることが、難燃性及びドロッピング防止効果が顕著になる点から好ましい。

【0025】このフェノール骨格(b1)と、トリアジン骨格(b2)とが、メチレンモノアミノ基(b3)を結接基として結合した構造を有する化合物(B)としては、具体的には、

B1：アミノ基を有するトリアジン化合物と、フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応物、

B2：アミノ基を有するトリアジン化合物と、アルデヒド類との縮合反応物、及び、

B3：フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応物、の混合物であって、かつ、

【0026】フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを結接させる、メチレンモノアミノ基(b3)の総数、及び、トリアジン骨格(b2)同士を結接させるメチレンジアミノ基(b4)の総数が「メチレ

ンモノアミノ基(b3)の総数／メチレンジアミノ基(b4)の総数／] = 1.5～2.0の範囲となる混合物(以下、これを「混合物(B)」と略記する)として用いることが、本発明の効果が一層顕著となる点から好ましい。

【0027】また、前述した通り、化合物(B)は、アミノ基を有するトリアジン化合物とフェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることにより製造することができるが、該縮合反応物中或は前記混合物(B)中には、未反応のフェノール類およびトリアジン環を有する化合物が若干残ってもよいが、未反応アルデヒド類及びメチロール基を実質的に含まないこと、即ち、縮合反応物中或は前記混合物(B)中5重量%以下の範囲であることが成形性の点から好ましい。

【0028】また、前記縮合反応物或は混合物(B)に含まれる未反応一官能性フェノール単量体は3重量%以下であることが好ましい。なお、ここでいうところの未反応一官能性フェノール単量体とは1分子中にエポキシ基と反応し得るフェノール性の水酸基を1つだけ含むフェノール単量体をいう。

【0029】この様な化合物(B)は、前記縮合反応物中或は混合物(B)中の窒素原子含有量として5重量%以上、なかでも8重量%以上が好ましい。また、前記縮合反応物或は混合物(B)として、ボールアンドリング法によるグリセリン中で測定した軟化点が50℃以上、好ましくは80℃以上が好ましく、また、コーンプレート型粘度計で測定した150℃での溶融粘度が0.1Pa s以上、好ましくは0.3Pa s以上が好ましい。また、化合物(B)の縮合形式は、2次元的であっても3次元的であってもよい。

【0030】本発明で使用される化合物(B)の製法としては、特に限定されるものではなく、前記した通りトリアジン化合物、フェノール類及びアルデヒド類とを縮合反応させる方法が挙げられるが、更に詳述すれば、例えば、工程(i)フェノール類とトリアジン類とアルデヒド類とを混合し、系のpHを5～10に調整し、工程(ii)アルデヒド類が揮散しない条件下で該混合物を反応させ、工程(iii)系内の反応水を除去する、以上(i)～(iii)の各工程において、

【0031】先ず、第1段反応として工程(i)工程(ii)及び工程(iii)を順次実施し、次いで第2段反応として工程(ii)及び工程(iii)を第1段反応より高い温度下に順次実施し、第3段反応として工程(ii)及び工程(iii)を第2段反応より高い温度下に実施する方法が挙げられる。

【0032】ここで、工程(i)は、前記したフェノール類とアルデヒド類とトリアジン類とを混合し、系のpHを5～10、好ましくはpH7～9に調整する工程である。pHは、上記範囲内に調整できれば、触媒の使用は特に必要ないが、適宜塩基性化合物又は弱酸性化合物

からなる触媒を系内に加えることができる。

【0033】触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、およびこれらの酸化物、アンモニア、1～3級アミン類、ヘキサメチレンテトラミン、炭酸ナトリウム等の塩基性触媒、酢酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸マンガン等の弱酸性の触媒を挙げられる。これらの触媒のうち、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を使用するのがより好ましい。

【0034】工程(i)における各原料の混合順序は特に制限はなく、フェノール類、アルデヒド類及びトリアジン類を同時に加えればよい。

【0035】この時、フェノール類とトリアジン類に対するアルデヒド類のモル比は特に限定されるものではないが、(フェノール類とトリアジン類との合計モル数)：(アルデヒド類の比)=1：(0.2～0.9)が好ましく、1：(0.4～0.7)がより好ましい。また、フェノール類に対するトリアジン類との重量比は特に制限するものではないが、フェノール類：トリアジン類の重量比で(10～98)：(90～2)が好ましく、(30～95)：(70～5)の範囲が難燃効果の点からより好ましい。

【0036】工程(ii)は、上記pHの条件下で且つ上記触媒の存在下でアルデヒドを揮散させないようにして上記混合物を反応させる工程である。アルデヒドを揮散させない条件とは系内の揮発分を系中へ戻すような還留条件をいい、系中の低沸点物の沸点付近で反応させる場合をいう。また、仕込んだアルデヒドは、すべて反応させることができ、仕込みモル比で設計した樹脂が再現性よく安定して得られる点から好ましい。またこの反応の際、反応制御の面から各種溶媒の存在下で反応を行うことができる。

【0037】溶媒としては、特に限定されないが、例えばアセトン、MEK、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または適宜に2種以上の混合溶剤として使用することができる。その後必要に応じて、水洗して触媒残や不純物を除去する。

【0038】工程(iii)は、系内の反応水及び溶媒等を常圧蒸留等の常法にしたがって除去する工程である。反応水等を除去する為に、まず第一段反応の温度条件として、この工程(iii)の系内の温度を徐々に120℃以上まで加熱することが好ましい。

【0039】第1段反応は、前述した通り、以上の工程(i)工程(ii)及び工程(iii)を順次実施するものであり、次いで第2段反応は、工程(ii)及び工程(ii)を第1段反応より高い温度下に順次実施し、第3段

反応は、工程(ii)及び工程(iii)を第2段反応より高い温度下に実施するものである。

【0040】第3段反応の工程(iii)では、150℃以上、好ましくは170℃以上で、真空中に蒸留を行うことにより反応水等を除去する。この際水とともに未反応のホルムアルデヒド、未反応のフェノール類モノマーも除去することができる。

【0041】第3段反応終了後さらに必要に応じて工程(ii)及び工程(iii)を再び繰り返すこともできる。繰り返し数としては、2～3回が好ましい。

【0042】本発明における化合物(B)の添加量は特にこれを規定するものではないが、好ましい範囲として、1～50重量%であり、さらに好ましくは2～40重量%、特に好ましくは3～30重量%である。

【0043】本発明においては、上記熱可塑性ポリエステル樹脂(A)及び化合物(B)に加え、更に赤リン系難燃剤(C)を併用することにより、難燃効果の一層の向上、長期的な難燃効果の持続性の向上を図ることができ好ましい。

【0044】ここで使用する赤リン系難燃剤(C)は、特に限定されるものではないが、粉碎によって得られる粉末状赤リンであってもよいが、本発明においては、該難燃剤自体の安定性、即ち熱や衝撃に対する安定性や、長期使用によってマトリックス樹脂を変質劣化させることなく、また、難燃効果の持続性に優れる点から界面活性剤等の分散剤の存在下に黄リンを熱転化して得られる球体状またはその結合体である微粉末状の赤リンであることが好ましい。この様な球体状またはその結合体である微粉末状の赤リン(以下、これらを単に「微粉末赤リン」と略記する)は、その粒子径が特に制限されるものでないが、微粉末赤リンの安定性の点から平均粒子径が20μm以下、なかでも10μm以下であることが好ましい。更に微粉末赤リンは、平均粒子径が10μm以下で、かつ80重量%以上が粒径20μm以下の粒子で構成されることが安定性が一層向上する点から好ましい。

【0045】また、赤リン系難燃剤(C)は、前記微粉末赤リンを更に無機化合物又は熱硬化性樹脂で被覆した、被覆物とすることが長期使用の信頼性が向上する点から好ましい。

【0046】ここで使用し得る無機化合物は、特に限定されるものではないが周期律表第2族、第3族又は第4族の金属の酸化物又は水酸化物が好ましく、特に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、酸化チタン等が好ましい。

【0047】上記無機化合物の被覆方法としては、特に限定されないが、例えば上記金属の水溶性塩類の水溶液に微粉末赤リンを懸濁させ、水酸化ナトリウムによる中和又は重炭酸アンモニウムによる複分解によって赤リン粒子上に被覆層を形成させる方法が挙げられる。この

際、赤リンの水懸濁液は水100重量部に対して赤リン10～100重量部、金属の水溶性塩類の水溶液濃度は5～30重量%、水酸化物又は酸化物の被覆生成量は赤リン100重量部につき1～30重量部であることが好ましい。この様な無機化合物を被覆した赤リン系難燃剤(C)としては、具体的には、日本化学社製「ヒシガードCP」、「ヒシガードCP」(何れも商品名)が挙げられる。

【0048】一方、微粉末赤リンを熱硬化性樹脂で被覆する場合、使用し得る熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、キシレンーホルムアルデヒド樹脂、ケトンーホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0049】被覆方法としては、特に制限されないが、上記熱硬化性樹脂及び必要に応じその硬化剤、並びに微粉末赤リンを水中懸濁又は乳化分散させ、攪拌処理により微粉末赤リン表面に熱硬化性樹脂の被膜を形成する方法、または、熱硬化性樹脂の代わりにその合成原料又はその初期縮合物を用いて同様に微粉末赤リンを水中懸濁又は乳化分散させ、次いで重合反応させることによって微粉末赤リン表面に熱硬化性樹脂の被膜を形成する方法

が挙げられる。

【0050】この熱硬化性樹脂による被膜の形成は、黄リンの熱転化によって得られた赤リンに直接施してもよいし、また前記した無機化合物で被膜を形成させた後に施してもよい。

【0051】熱硬化性樹脂の被覆量は、特に制限されるものではないが、該被膜による前記効果を顕著ならしめるには、微粉末赤リンに対して0.1～30重量%、なかでも0.5～20重量%、特に0.8～10重量%であることが好ましい。

【0052】また、この熱硬化性樹脂の被覆の工程において、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム又は水酸化チタンのような充填剤を共存させることが、成形品の機械強度向上の点、赤リン特有の紫紅色に対する隠ぺい効果の点から好ましい。充填剤の添加量は、特に制限されないが微粉末赤リン100重量部当り1～35重量部の範囲が好ましい。また、重合によって被覆させる際には、重合触媒を用いてよいのは勿論である。

【0053】この様な工程を経て得られた熱硬化性樹脂の被膜物は、次いで加熱乾燥することにより硬化被膜を形成させることができる。

【0054】また、熱硬化性樹脂で被膜された微粉末赤リンは、前記熱硬化性樹脂による被膜を行った後、加熱乾燥する前に金属化合物で後処理を行うか、また、当該被膜上に更に微粉末状無機化合物を付着させることができ。即ち、この様な処理により、前記加熱乾燥に生じやすいブロッキングを防止し、粒子の粗大化を抑制して粒径の均一性の高い微粉末状赤リンを得ることができ

る。

【0055】後処理を行う方法としては、特に限定されないが、前記の方法で得られた、熱硬化性樹脂被膜微粉末赤リンの懸濁分散体又は乳化分散体を、沪過、水洗した後、再び水懸濁液とし、これに金属の水溶性塩類の水溶液を加え、中和又は重炭酸アンモニウムによる複分解により金属酸化物又は金属水酸化物を熱硬化性樹脂表面に吸着させる方法が挙げられる。ここで、使用する金属化合物としては特に限定されないが、周期律表第2族、第3族又は第4族の金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。

【0056】また、熱硬化性樹脂被膜上に更に微粉末状無機化合物を付着させるには、前記熱硬化性樹脂被膜の形成工程によって得られた懸濁分散体又は乳化分散体に、微粉末状無機化合物を混合攪拌すればよい。ここで使用する微粉末無機化合物としては、特に限定されないがシリカ、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、アパタイト、タルク、ベントナイト、カオリン、珪藻土等が挙げられ、平均粒径1μm以下のものが好ましい。

【0057】ここで、金属酸化物又は金属水酸化物の付着量、あるいは微粉末状無機化合物を付着量は特に制限されないが、微粉末赤リン100重量部当り0.5重量部以上、なかでも1.0～3.0重量部であることがブロッキング抑制効果が顕著になる点から好ましい。

【0058】以上詳述した赤リン系難燃剤(C)として、特に熱硬化性樹脂等各種被膜処理のされた微粉末赤リンは、具体的には、燐化学工業製の「ノーバレッド120」、「ノーバレッド120UF」、「ノーバレッド120UFA」、「ノーバレッド280A」、「ノーバレッド280C」、「ノーバエクセル140」、「ノーバエクセルST100」、「ノーバエクセルFST100」、「ノーバエクセルST400」、「ノーバエクセルW100」、「ノーバエクセルW200」等(何れも商品名)がある。

【0059】また、本発明において上記赤リン系難燃剤(C)を熱可塑性ポリエステル樹脂(A)に配合する際には、赤リン系難燃剤(C)を熱可塑性樹脂に予め含有せしめたマスターバッチとして用いることが好ましい。この際、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)に赤リン系難燃剤(C)を含有せしめたマスターバッチが好ましく、特にPBT樹脂の組成物を得るために赤リン系難燃剤(C)のPBT樹脂のマスターバッチを用いることが好ましい。マスターバッチ中の赤リン系難燃剤(C)の含有量は特に限定される作業性の点から50重量%以下、なかでも40重量%以下であることが好ましい。また、本発明の組成物中の赤リン系難燃剤(C)の含有量は、特に制限されるものではないが、(C)成分使用による効果が顕著になる占から組成物100重量%中1～20

重量%となる範囲、なかでも2~15重量%の範囲が好ましい。

【0060】本発明においては、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)及びフェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを有する化合物(B)に加え、又は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)、フェノール骨格(b1)とトリアジン骨格(b2)とを有する化合物(B)、及び赤リン系難燃剤(C)に加え、成形品用途に応じ、更に無機充填材および/または有機充填材を含有させることが好ましい。

【0061】無機充填材、有機充填材としては、特に限定されないが、具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、液晶ポリマー繊維、ポリベンゾイミダゾール繊維等の繊維状強化材、チタン酸カリウム、ほう酸アルミニウム、メタ珪酸カルシウム(ウォラストナイト)、炭化珪素、チッ化珪素、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、ハイロフェライト、無定形シリカ、結晶シリカ、ベンナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、アタルパジャイト、フェライト、炭酸マグネシウム、ドロマイト、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、黒鉛、ガラスパウダー、ガラスバルーン、ガラスピーブ等の繊

維状または粒子状の無機充填材が挙げられ、好ましい充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、繊維状メタ珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、芳香族ポリアミド繊維、液晶ポリマー繊維、ポリベンゾイミダゾール繊維、タルクである。

【0062】また、本発明においては、上記熱可塑性ポリエステル樹脂(A)に加え、更に、さらに必要に応じて、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTX、ポリスチレン、ABS、AS、PVC、POM、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、PCT、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂、エチレン-グリシジルメタアクリレート共重合体、エチレン-アクリレート-グリシジルメタアクリレート共重合体、SBR、水添SBR、エポキシ基含有SBR、エポキシ基含有水添SBR、無水マレイン酸含有SBR、NBR、水添NBR、カルボキシル基含有NBR、アクリルゴム、官能基含有アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、官能基含有エチレン-プロピレン共重合体、シリコンゴム、フッ素系ゴム、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、官能基含有ポリオレフィン系ポリマー等の耐衝撃改良剤を添加することも可能である。

【0063】この様なその他の樹脂成分の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択し得るが、具体的には、前記熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との合計重量に対して、40重量%以下となる範囲であることが好ましい。

【0064】本発明の組成物は、他の慣用の成分、例えば、公知のリン酸エステル系難燃剤、リン酸メラミン系難燃剤、本発明以外の硫酸メラミン、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート等の窒素原子含有有機化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛化合物等の公知含水無機難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四酸化アンチモン等のアンチモン化合物、発泡性黒煙、熱安定剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、抗菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帶電防止剤、防腐剤、接着促進剤、着色剤、結晶化促進剤、造核剤、充填剤、発泡剤、滑剤、殺菌剤、可塑剤、離型剤、増粘剤、防滴剤、衝撃性改良剤、シリコン系の発煙抑制剤及び難燃助剤などを併用してもよい。

【0065】本発明の組成物は公知の方法により得ることができ、例えばブレンダーやミキサーなどを用いてドライブレンドする方法、押出機を用いて溶融混合する方法などが挙げられるが、通常スクリュー押出機を用い溶融混合してストランドに押し出し、ペレット化するのがよい。

【0066】本発明のポリエステル組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形などの種々の成形法で容易に成形でき、難燃性が高く機械的性質に優っているので利用価値が大きく、コネクタ、スイッチ、リレー、トランス、フライバックトランス、コイルボビン等電気、電子製品の部品、イグニッションコイル、イグナイター等の自動車用電装部品、ハーネスコネクタ、エアバック用コネクタ等の自動車用各種コネクタ、エンジンコントロールユニットケース、エンジンコンピュータユニットケース、ABSユニットケース等の自動車用電子部品として有用である。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】[PBT樹脂のMFR] PBT樹脂を、温度235°C、荷重2160g、余熱時間5分でASTMD1238に準拠した測定装置(東洋精機製 メルトイインデクサT01型)を用いて測定した。

【0069】[PBT樹脂の酸価の測定法] 200mlの三角フラスコにPBT樹脂を約1.0g正確に秤量し入れ、次にベンジルアルコールを60ml加えて、三角フラスコ内を窒素で置換し、軽くアルミ箔等で蓋をし、160°Cの恒温油槽内でPBT樹脂を溶解させた。完全に溶解した

後、プロモチモーブルー液を約1ml加え、加熱スターラーで攪拌しながら1/50N水酸化カリウム・ベンジルアルコール溶液にて滴定した。滴定の終点は黄色が黄緑色に変化した点とした。

【0070】

【式1】酸価(mgKOH/g)= $((V-V_0) \times F \times 1.122) / S$
 $V(\text{ml})$: 試料での1/50N水酸化カリウム・ベンジルアルコール溶液の滴定量

$V_0(\text{ml})$: ブランクの1/50N水酸化カリウム・ベンジルアルコール溶液の滴定量

F : 1/50N水酸化カリウム・ベンジルアルコール溶液のファクタ-

$S(g)$: 試料を重さ

【0071】[難燃性評価]

実施例1～6及び比較例1～4における難燃性評価
アンダーライターズラボラトリーズ(underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格水平燃焼試験を測定することにより評価した。また、燃焼時のドリッピング性は目視により判断した。試験片は射出成形機により、長さ127mm、幅12.7mm、厚み3.01mmの棒状試験片を成形した。成形時のガス発生状態は押し出し機によるペレット化の時に

発生するガス(白煙)の発生状態により判断した。

【0072】実施例7～13及び比較例5～9における難燃性評価

アンダーライターズラボラトリーズ(underwriter's Laboratories Inc.)のUL-94規格の垂直燃焼試験および水平燃焼試験を測定することにより評価した。また、燃焼時のドリッピング性は目視により判断し、ドリッピング物が綿着火を引き起こすか否かも試験した。試験片は射出成形機により、長さ127mm、幅12.7mmで厚みが0.78mmの棒状試験片を成形した。

【0073】[機械的強度の評価] 曲げ強さ及び曲げ弾

性率を、射出成形機により、長さ127mm、幅12.7mm、厚み3.01mmの棒状試験片を成形し、荷重速度5mm/min、スパン間距離50mmで、島津 - AG5000を用いて測定した。

[プレートアウトの評価] プレートアウトは、上記曲げ強度用試験片を熱風乾燥機に80°C/1hr放置し、試験片表面のブリード物の有無を目視で観察することによって測定した。

【0074】実施例1～6

MFR: 24g/10min、酸価: 2.5(mgKOH/g)のPBT樹脂(A1)と成分(B-1)として、フェノール/メラミン=76/24重量%で、軟化点が110°C、150°Cでの溶融粘度が0.5Pa·sのフェノール/メラミン縮合物、成分(B-2)としてフェノール/メラミン=65/35重量%で、軟化点が120°C、150°Cでの溶融粘度が0.6Pa·sのフェノール/メラミン縮合物、成分(B-3)として、フェノール/ベンゾグアミン=50/50重量%で、軟化点が110°C、150°Cでの溶融粘度が0.5Pa·sのフェノール/ベンゾグアミン縮合物およびガラス纖維(直径10μm)を表-1に示す割合でブレンドし、これを40mmのベントタイプ1軸押出機(アイ・ケー・ジー社製)を用いて250°Cで混練してストランドに押し出し、ペレット化した。このペレットを射出成形機(住友重機製 サイキャップ167/75)と、UL94燃焼試験片用および曲げ試験測定用試験片用金型を用い、成形温度250°C、金型温度60°Cで成形を行った。評価結果を表1に示す。

【0075】比較例1～3

比較例として、(B)を抜いた場合について、また、成分(B)の代わりにメラミン、ベンゾグアミン、メラミンシアヌレートについて実施例と同様に試験を行った。結果を表2に示す。

【0076】

【表1】

(9) 開2000-80253 (P2000-80253A)

表 1

実施例							
	単位	1	2	3	4	5	6
PBT (A1)	重量%	75	65	55	50	55	55
フェノールメラミン縮合物 (B-1)	重量%	10	20	30	20	-	-
フェノールメラミン縮合物 (B-2)	重量%					30	-
フェノールメラミン縮合物 (B-3)	重量%						30
ガラス繊維	重量%	15	15	15	30	15	15
メラミン	重量%						
ベンゾグアナミン	重量%						
メラミンシアヌレート	重量%						
曲げ強さ	MP	115	108	105	183	110	106
曲げ弾性率	a	4800	4700	4800	7500	4900	4800
燃焼性 (1.6mm 厚)							
燃焼速度	mm/min	48	47	40	39	41	39
燃焼時のトリッピング性	有／無	無	無	無	無	無	無
成形時のガス発生状態	-	(○)	○	○	○	○	○
プレートアウト	有／無	無	無	無	無	無	無

【0077】

【表2】

表 2

比較例					
	単位	1	2	3	4
PBT (A1)	重量%	100	65	65	65
フェノールメラミン縮合物 (B-1)	重量%	-	-	-	-
フェノールメラミン縮合物 (B-2)	重量%	-	-	-	-
フェノールメラミン縮合物 (B-3)	重量%	-	-	-	-
ガラス繊維	重量%	15	15	15	15
メラミン	重量%		20		
ベンゾグアナミン	重量%			20	
メラミンシアヌレート	重量%				20
曲げ強さ	MP	105	95	90	100
曲げ弾性率	a	5200	4100	4700	4800
燃焼性 (1.6mm 厚)					
燃焼速度	Mm/min	58	52	53	50
燃焼時のトリッピング性	有／無	有	有	有	有
	その他	形状保	形状保	形状保	形状保
		持せず	持せず	持せず	持せず
成形時のガス発生状態	-	○	×	×	○
プレートアウト	-	無	有	有	無

【0078】実施例7～10及び比較例5～7

MFR : 70g/10min 酸価 : 1.1(mgKOH/g)のPBT樹脂

(A2)と、成分(B-4)として、フェノール/メラミン=91/9重量%でかつ窒素含有量6%の軟化点が

110°C、150°Cでの溶融粘度が0.5Pa sのフェノール/メラミン縮合物、成分(C)として、平均粒径が5μmの鱗化学工業株式会社製のノーバペレット(同社製ノーバエクセル140の含有率が30重量%のPBT樹脂のマスターバッチ)、ガラス繊維(直径10μm)を、各成分として用い表3、表4に示す組成でブレンドし、これを40mmのベントタイプ1軸押出機を用いて2

50°Cで混練してストランドに押し出し、ペレット化した。このペレットを射出成形機(住友重機製 サイキヤップ167/75)と、UL94燃焼試験片用および曲げ試験測定用試験片用金型を用い、成形温度250°C、金型温度60°Cで成形を行った。評価結果を表3、表4に示す。

【0079】

【表3】

表 3

実施例					
	単位	7	8	9	10
PBT (A)	重量%	43	37	32	46
30%赤リンマスター バッチ(B)	重量%	20	18	28	18
リン含有量	重量%	6	5.4	8.4	5.4
トリシアシン含有 フェノール樹脂 (B - 4)	重量%	7	15	10	6
ソル酸メチル	重量%	-	-	-	-
硫酸メチル	重量%	-	-	-	-
ガラス繊維	重量%	30	30	30	30
曲げ強さ	Mpa	190	190	175	190
曲げ弾性率		8800	9400	9100	8800
燃焼性 (0.8mm厚)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-1
トータル燃焼時間	Sec	30	39	15	69
トリッピング	有/無	無	無	無	無
トリッピング綿着火	有/無	無	無	無	無
プレートアウト	有/無	無	無	無	無

【0080】

【表4】

表 4

		比較例		
単位		5	6	7
PBT (A)	重量%	34	43	43
トリシン含有 フェノール樹脂(B-4)	重量%	-		-
30%赤リンマスター [®] (C)	重量%	30	20	20
リン含有量	重量%	9	6	6
ソ酸ガシ	重量%	-	7	-
硫酸ガシ	重量%	-	-	7
ガラス繊維	重量%	30	30	30
曲げ強さ	Mpa	170	85	140
曲げ弾性率		8600	8600	9000
燃焼性 (0.8mm厚)	UL-94	V-2	V-0	V-2
トタル燃焼時間	Sec	70	30	65
ドリッピング	有/無	有	無	有
ドリッピング・綿着火	有/無	有	無	有
プレートアウト	有/無	有	有	有

【0081】実施例11～13及び比較例8、9

PBT樹脂(A1)と、成分(B-5)として、フェノール/ベンゾグアミン=50/50重量%でかつ窒素含有量13%、軟化点が130°C、150°Cでの溶融粘度が1.5Pa sのフェノール/ベンゾグアミン縮合物と、成分(C)として、実施例7と同様のもの、およびガラス繊維(直径10μm)を各成分として表4に示す組成でブレンドし、これを40mmのベントタイプ1軸押出機を用いて250°Cで混練してストランドに押し出し、ペレット化した。このペレットを射出成形機(住友重機製 サイキャップ167/75)と、UL94燃焼試験片用および曲げ試験測定用試験片用金型を用い、成形温度250°C、金型温度60°Cで成形を行った。評価結果を表5に示す。

【0082】

【表5】

表 5

		実施例			比較例	
単位		11	12	13	8	9
PBT (A)	重量%	57	51	43	51	43
トリシン含有 フェノール樹脂(B-5)	重量%	8	10	12	-	-
30%赤リンマスター [®] (C)	重量%	20	24	30	24	30
リン含有量	重量%	6	7.2	9	7.2	6
メラミンアレート	重量%	-	-	-	10	12
ガラス繊維	重量%	15	15	15	15	15
曲げ強さ	MPa	140	130	125	130	135
曲げ弾性率		5600	5800	6000	5600	5800
燃焼性 (0.8mm厚)	UL-94	V-1	V-0	V-0	V-2	V-2
トタル燃焼時間	Sec	65	35	15	55	30
ドリッピング	有/無	無	無	無	有	有
ドリッピング・綿着火	有/無	無	無	無	有	有
プレートアウト	有/無	無	無	無	有	有

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、難燃効果に優れると共に、プレートアウト現象や燃焼時のドリッピング現象を引き起こすことのない、難燃性ポリエチル樹脂組成物を提供できる。したがって、本発明の組成物は、難燃性・機械的性質に優れた成形品を製造することができる。

為、コネクタ、スイッチ、リレー、トランス、フライバックトランジスタ、コイルボビン等電気、電子製品の部品、イグニッションコイル、イグナイター等の自動車用電装部品、ハーネスコネクタ、エアバック用コネクタ等の自動車用各種コネクタ、エンジンコントロールユニットケース、エンジンコンピュータユニットケース、ABS

(12) 2000-80253 (P2000-80253A)

ユニットケース等の自動車用電子部品として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 L	61/34	C 0 8 L	61/34